

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

7

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **63310704 A**(43) Date of publication of application: **19.12.88**

(51) Int. Cl.

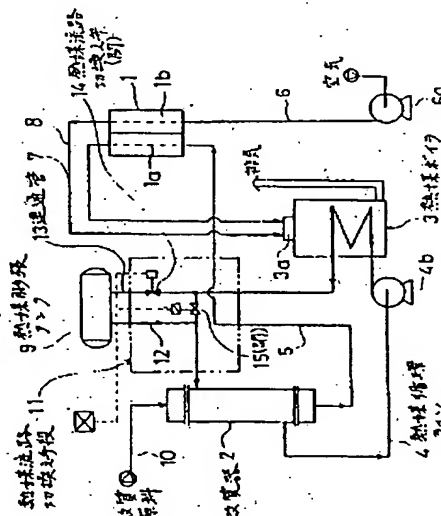
C01B 3/38**H01M 8/04****H01M 8/06**(21) Application number: **62146291**(22) Date of filing: **12.06.87**(71) Applicant: **FUJI ELECTRIC CORP RES & DEV LTD**(72) Inventor: **NAGAI TOSHIO****(54) HEAT MEDIUM HEATING TYPE REFORMING DEVICE****(57) Abstract:**

PURPOSE: To easily prevent the temp. of reforming catalyst when the reforming operation is stopped from rising over the upper limit of allowable temp. by constituting the titled device especially so as to effectively use a heat medium expansion tank connected to a heat medium circulation line as a heat radiator.

CONSTITUTION: When the reforming operation of the reforming device 2 and the operation of a heat medium boiler 3 are stopped due to the stoppage of operation of a fuel cell 1, passage change over valves 14, 15 are respectively changed over to 'open' and 'close' by the direction from a control panel 16. By this change-over, the heat medium expansion tank 9 is connected in series in the heat medium circulation line 4, and the heat medium of high temp. flowing in the line 4 is sent into the tank 9 through a connecting pipe 13. The heat medium of high temp. is mixed with the heat medium of low temp. retained in the tank 9 to be cooled, and is returned through a connecting pipe 12 of the opposite side to the line 4 and to the reforming device 2. As a result, the temp. of the heat medium circulating through the line 4 is reduced, and the heat medium cools the

reforming catalyst in the reforming device 2 on the way of circulation to reduce the temp.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio



⑫ 公開特許公報(A)

昭63-310704

⑤ Int. Cl.

C 01 B 3/38
H 01 M 8/04
8/06

識別記号

庁内整理番号

7918-4G
S-7623-5H
R-7623-5H

⑬ 公開 昭和63年(1988)12月19日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 熱媒加熱式改質装置

⑮ 特 願 昭62-146291

⑯ 出 願 昭62(1987)6月12日

⑰ 発 明 者 永 井 寿 夫 神奈川県横須賀市長坂2丁目2番1号 株式会社富士電機
総合研究所内
⑱ 出 願 人 株式会社 富士電機総 神奈川県横須賀市長坂2丁目2番1号
合研究所
⑲ 代 理 人 弁理士 山 口 巖

明 細 書

1. 発明の名称 熱媒加熱式改質装置

2. 特許請求の範囲

1) 改質器、熱媒ボイラ、および改質器と熱媒ボイラとの間に配管した熱媒循環ラインとを有し、前記熱媒ボイラで熱移送媒体としての熱媒を加熱し、かつこの熱媒の保有熱を改質器に与えて改質原料を水素リッチなガスに改質する熱媒加熱式改質装置であり、前記熱媒循環ラインの途中に熱媒の体積膨張分を吸収する熱媒膨張タンクを分岐接続したものであるにおいて、前記熱媒循環ラインと熱媒膨張タンクとの間に改質器の運転停止時に熱媒膨張タンクを熱媒循環ライン中に直列に介装接続させる熱媒流路切換え手段を備えたことを特徴とする熱媒加熱式改質装置。

2) 特許請求の範囲第1項記載の改質装置において、熱媒流路切換え手段が、熱媒膨張タンクの両端部より引出して熱媒循環ラインに接続した2本の連通管と、該連通管のいずれか一方を熱媒膨張通路、他方を熱媒循環補助通路として該熱媒循環補助通

路の連通管、および熱媒循環ライン上における前記両連通管の分岐地点の中間に介装した熱媒流路切換え弁とから成ることを特徴とする熱媒加熱式改質装置。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、燃料電池発電設備に組み込み、例えばメタノールを改質原料として水素リッチな燃料ガスを得る熱媒加熱式改質装置に関する。

(従来の技術)

周知のように燃料電池発電設備には、燃料電池の燃料極側へ供給する反応ガスとしての燃料ガスを得るために改質器が組み込まれており、ここで改質触媒との接触反応により例えばメタノールの改質原料を水蒸気改質して水素リッチな燃料ガスに改質するようにしている。なお、前記の水蒸気改質反応は吸熱反応であり、このためには外部から改質器に熱を与えて改質触媒を高温に保持する必要がある。

一方、改質器へ改質反応に必要な熱を与える手

段としては、バーナ燃焼方式の他に熱媒加熱方式が知られている。この熱媒加熱方式による改質装置の構成は、改質器、熱媒ボイラ、および改質器と熱媒ボイラとの間に配管した熱媒循環ラインとを有し、前記熱媒ボイラで熱移送媒体としての熱媒を加熱し、かつこの熱媒を循環送流する過程で熱媒の保有熱を改質器に与えて改質反応を行うようにしたものである。

次に前記熱媒加熱式改質装置を採用した従来における燃料電池発電設備のシステムフロー図を第3図に示す。図において、1は燃料電池、2はその内部に改質触媒を充填した改質反応管、および該改質反応管と伝熱的に配した熱媒通路を備えた熱媒加熱式改質器、3は熱媒ボイラ、4が改質器2と熱媒ボイラ3との間に配管した熱媒循環ラインである。ここで燃料電池1は燃料ガス室1a、および酸化剤室1bを有し、燃料ガス室1aの入口には改質器2の改質反応管出口から引き出した燃料ガス供給ライン5が、酸化剤室1bの入口にはブロー6aを含む反応空気供給ライン6が接続配管されて

おり、さらに燃料ガス室、酸化剤室の出口から引出した燃料、空気の排ガスライン7、8が熱媒ボイラ3のバーナ3aに接続されている。また熱媒循環ライン4の途中には分岐配管4aを介して熱媒の体積膨張分を吸収する熱媒膨張タンク9が接続配管されている。なお4bは熱媒循環ライン4に介装した熱媒循環ポンプ、10は改質器2の入口に接続した改質原料供給ラインである。

かかる構成で、運転時に改質原料供給ライン10を通じて改質原料であるメタノールの蒸気と水蒸気とを所定の混合比に混合したものを改質器2の改質反応管へ送り込むことにより、器内での改質反応により改質原料が水素リッチな改質ガスに改質され、燃料ガス供給ライン5を通じて燃料電池1の燃料ガス室1aに供給される。これにより燃料電池1は前記の燃料ガス、酸化剤室1bへの反応空気の供給を受けて起電反応により発電する。また燃料電池1の燃料ガス室1a、酸化剤室1bから流出する未反応の水素、酸素を含む排ガスは排ガスライン7、8を通じて熱媒ボイラ3のバーナ3aに送

りこまれ、ここで燃焼して熱媒循環ライン4を通過する熱媒を加熱する。また熱媒ボイラ3で加熱された熱媒は熱媒循環ライン4を循環する過程で改質器2の改質反応管を加熱して改質反応に必要な熱量を与える。なおこの熱媒循環過程での昇温、降温に伴う熱媒の体積増減分は熱媒膨張タンク9で吸収される。

〔発明が解決しようとする問題点〕

ところで前記した従来の熱媒加熱式改質装置には運転上で次記のような問題点がある。すなわち、第3図のシステムで改質器2の改質運転を停止する場合には、改質器への改質原料供給の停止に伴って吸熱反応である改質反応も同時に止むようになる。この結果として改質触媒の温度が改質器内を通過する高温の熱媒温度と略同じ温度まで昇温し、しかも熱媒の比熱は比較的高いことから熱媒ボイラ3の停止後も改質触媒は長時間高温に晒されるようになる。

一方、メタノール水蒸気改質の適切な反応温度は一般に300℃前後であり、運転中に改質触媒を

この温度に保持させるためには改質器2を通過する熱媒温度が300～350℃程度となるように熱媒ボイラ3での燃焼加熱がコントロールされている。これに対し改質触媒として使用される銅、亜鉛系の触媒の耐熱性は比較的低く、前記の改質反応温度以上の高温に長時間晒されると触媒が劣化する。このために従来では、改質運転停止時には改質反応管へ外部より不活性ガスを流す等の手段を講じて改質触媒の温度が改質反応温度以上に上昇するのを防止するような手段を講じているが、この方法ではガスバージに必要な付帯設備、およびその制御が必要になる等、改質触媒の温度管理が極めて煩雑、かつ厄介であった。

この発明は上記の点にかんがみなされたものであり、その目的は既設の熱媒循環ライン、特に該ラインに接続した熱媒膨張タンクを放熱器として有効に活用することにより、改質運転停止時における改質触媒の温度が上限許容温度以上に昇温するのを容易に防止できるようにした熱媒加熱式改質装置を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

上記問題点を解決するために、この発明によれば、熱媒循環ラインの途中に接続して熱媒の体積膨張分を吸収する熱媒膨張タンクに対し、熱媒循環ラインと熱媒膨張タンクとの間に改質器の運転停止時に熱媒膨張タンクを熱媒循環ライン中に直列に介装接続させる熱媒流路切換え手段を備えて構成するものとする。

(作用)

上記の構成で、熱媒流路切換え手段は、例えば熱媒膨張タンクの両端部より引出して熱媒循環ラインに接続した2本の連通管と、該連通管のいずれか一方を熱媒膨張通路、他方を熱媒循環補助通路として該熱媒循環補助通路の連通管、および熱媒循環ライン上における前記両連通管の分岐地点の中間に介装した熱媒流路切換え弁とから成るものである。

ここで改質器の運転時には前記熱媒循環補助通路の連通管に介装した弁を閉じて置くことにより、熱媒膨張タンクは熱媒膨張通路の連通管のみを通

じて熱媒循環ラインに連通しており、したがって熱媒膨張タンクは熱媒循環ラインを通流する熱媒の昇温、降温に伴う体積増減を吸収する機能を果たすことになる。なお運転が定常状態になれば熱媒温度もある殆ど安定して熱媒膨張タンク内への熱媒の流れ込みが無くなりタンク内の熱媒への熱の授受は僅かに熱媒自身の対流による熱伝導、配管の熱伝導による分だけとなるので、この状態では熱媒膨張タンク内に滞留している熱媒はタンクから周囲への熱放散により熱媒循環ラインを循環する高温熱媒の温度に比べて格段に低い温度に低下した状態になっている。

一方、改質器の運転停止時に熱媒流路切換え弁を切換え操作して熱媒膨張タンクを熱媒循環ライン中に直列に介装することにより、いままでタンク内に滞留していた低温の熱媒が熱媒循環ラインを通じて熱媒膨張タンク内を貫流する高温熱媒と混合し、タンク出口より流出する熱媒温度を下げるように作用する。これにより熱媒の循環過程で温度の低下した熱媒が改質器内を流れることにな

り、この結果として改質器内の改質触媒の温度が速やかに許容上限温度以下に低下するようになる。

(実施例)

第1図は改質運転状態を示すこの発明の実施例による改質装置のシステムフロー図、第2図は改質器の改質停止時の状態を示す第1図の要部回路図を示すものであり、第3図に対応する同一部品には同じ符号が付してある。すなわち、システムは基本的に第3図と同様であるが、熱媒膨張タンク9はその両端部より引出した2本の連通管12、13を介して熱媒循環ライン4に並列接続されており、さらに前記連通管12、13のうちの一方の連通管12を熱媒膨張通路、他方の連通管13を熱媒循環補助通路として、この連通管13、および熱媒循環ライン4上における前記連通管12と13の分岐地点の中間にはそれぞれ熱媒流路切換え弁14、15が介装されている。なお弁14、15は制御盤16からの指令で開閉制御される。

次に上記構成による動作について説明する。まず第1図の改質運転中には熱媒流路切換え弁14が

開、15が閉となっており、熱媒循環ライン3を通流する熱媒の昇温による体積膨張分は熱媒膨張通路側の連通管12を通じて熱媒膨張タンク9内に流入してここに滞留する。またこの状態で熱媒循環ライン4を通流する熱媒の温度が定常運転温度に安定するようになれば熱媒膨張タンク9への熱媒の流れ込みは殆ど無くなり、かつこの状態ではタンク内に滞留する熱媒と熱媒循環ライン4との間での熱の授受は僅かに熱媒自身の対流による熱伝導、および連通管12、13の熱伝導によるのみとなる。これに対して熱媒膨張タンク9の表面より周囲への熱放散の方が遙かに大であり、熱媒の運転温度、周囲温度条件にもよるが最終的にタンク内に滞留する熱媒温度は60～80℃程度まで低下するようになる。

一方、燃料電池1の運転停止に伴って改質器2の改質運転、および熱媒ボイラ3を停止する際には、この改質運転停止と連動して制御盤16よりの指令で前記した流路切換え弁14、15がそれぞれ第2図に示すように開、閉に切換えられる。これに

より熱媒膨張タンク9が熱媒循環ライン4に直列に介装接続されることになり、したがって以降は熱媒循環ライン4を通流する高温の熱媒は連通管13を通じて熱媒膨張タンク9内に流れ込み、いままでタンク内に滞留していた低温の熱媒と混合した上で反対側の連通管12を通じて熱媒循環ライン4に戻り、その後の下流側に位置する改質器2へ通流するようになる。これにより熱媒循環ライン4を循環する熱媒の温度が低下し、その循環通流過程で改質器の改質触媒を冷却してその温度を降下させるようになる。

なお発明者の行った実験結果によれば、熱媒膨張タンク9の容積、周囲温度条件等により多少効果の差があるが改質運転停止後に数分～十数分程度で熱媒循環ライン4を循環する熱媒温度が200℃以下に低下することが確認され、かつこれにより従来方式のように改質反応管に対して不活性ガス等によるガスバージを行うことなく、改質触媒の熱的劣化を良好に防止できることが確認できた。(発明の効果)

以上述べたようにこの発明によれば、熱媒循環ラインの途中に熱媒の体積膨張分を吸収する熱媒膨張タンクを分岐接続したもののにおいて、前記熱媒循環ラインと熱媒膨張タンクとの間に改質器の運転停止時に熱媒膨張タンクを熱媒循環ライン中に直列に介装接続させる熱媒流路切換え手段を備えて構成し、ここで改質器の改質運転停止時にこの熱媒膨張タンクを熱媒循環ライン中に直列に介装接続して熱媒がタンク内を貫流するよう循環させることにより、いままでの運転期間中におけるタンク表面からの熱放散により低温状態のタンク内に滞留していた熱媒と熱媒循環ラインを流れる高温の熱媒とが混合してその熱媒温度が急速に降下するようになる。これにより改質器、特に器内の改質触媒温度も短時間の内に低下するようになり、かくして改質運転停止に伴う改質触媒の過度な昇温を阻止して熱的劣化を抑え、その長寿命化を図ることができる。

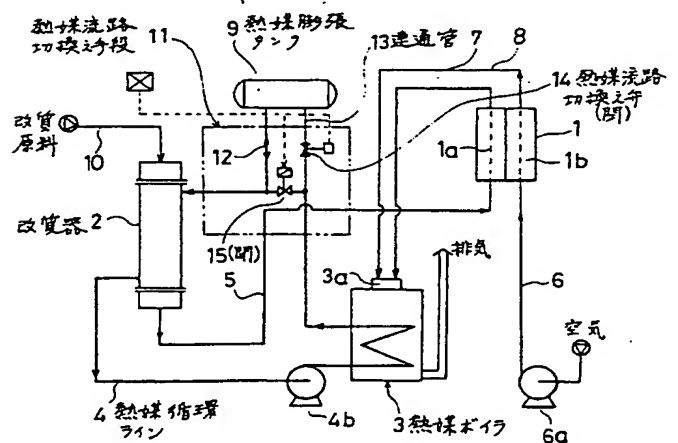
4. 図面の簡単な説明

第1図は改質運転状態を示す本発明実施例によ

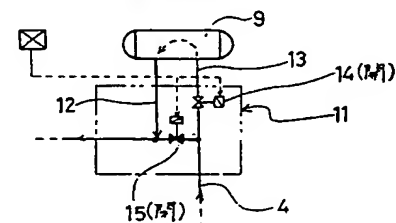
る熱媒加熱式改質装置のシステムフロー図、第2図は改質停止状態を示す第1図における熱媒流路切換え手段の回路図、第3図は従来における燃料電池と組合せた燃料電池加熱式改質装置のシステムフロー図である。各図において、

1：燃料電池、2：熱媒加熱式改質器、3：熱媒ボイラ、4：熱媒循環ライン、9：熱媒膨張タンク、11：熱媒流路切換え手段、12、13：連通管、14、15：流路切換弁、16：制御盤。

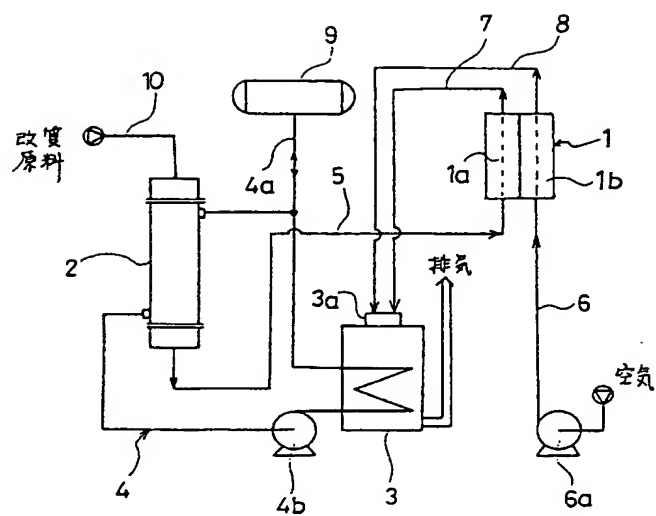
代理人 井理七 山口 巖



第1図



第2図



第3図